I. Ueber Chlor- und Bromamidosulfonate
II. Zur Kenntnis der Hydrazinosulfonsäure

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Eduard von Drathen
aus Kollmar-Hörn (Holstein)

Tag der Promotion: 10. Juni 1918

Referenten:

Prof. Dr. Fischer
Prof. Dr. Beckmann

Emil Ebering, Berlin NW 7, Mittelstr. 39

Gewidmet in treuer Erinnerung an meinen am 1. September 1917 in Rumänien gefallenen Bruder

Wilhelm von Drathen

Leutnant der Reserve und Maschinengewehrkompagnieführer im Res.-Inf.-Regt. Nr. 9

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0098

I

Ueber Chlor- und Bromamidosulfonate

Einleitung.

Die als Chlorstickstoff bezeichnete, durch ihre große Zersetzlichkeit und Explosivität ausgezeichnete Substanz, die unter bestimmten Umständen bei der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Ammoniak bezw. Ammoniumsalze entsteht, ist schon seit langer Zeit bekannt. Sie wurde im Jahre 1811 von Dulong[1] entdeckt.

Während man der Substanz, gleichviel auf welchem Wege sie dargestellt war, früher stets die Formel NCl_3 zuschrieb und in ihr also ein vollständig chloriertes Ammoniak erblickte, zeigten die Untersuchungen von Gattermann[2], daß z. B. bei der Einwirkung von Chlorgas auf Ammoniumchlorid, je nach den Umständen wechselnde Gemische mehrerer verschieden hoch-chlorierter Ammoniake entstehen. Durch Auswaschen der öligen Produkte und nochmaliges Behandeln des so von Salmiak befreiten ersten Reaktionsproduktes mit Chlor gelangte er zu dem reinen Chlorstickstoff NCl_3.

Unterchlorige Säure im Ueberschuß angewendet, führt bei der Einwirkung auf Ammoniak oder wässrige Ammoniumsalze ebenfalls zum Trichlorstickstoff (Balard).

Die Salze der unterchlorigen Säure wirken nach den Versuchen von Hentschel[3] in der gleichen Weise auf

1. Ann. chim. 86, S. 37.
2. Ber. d. d. chem. Ges. 21, S. 751.
3. Ber. d. d. chem. Ges. 30, S. 1792,

Ammoniumchlorid ein. Bei einem Ueberschuß von Hypochlorit entsteht ein noch höher chloriertes Produkt, welches indessen sich als Chlorstickstoff NCl_3 erwies, in dem Chlor gelöst war. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Salmiak dagegen gelangte Hentschel in einfacher Weise zu dem einheitlich zusammengesetzten Chlorstickstoff NCl_3 nach folgender Umsetzungsgleichung:

$$2\,NH_3HCl + 7\,NaOCl = NCl_3 + NaCl + NaNO_3 + 4\,H_2O.$$

Schließlich sei noch das elektrolytische Gewinnungsverfahren des Chlorstickstoffs erwähnt. Bei der Elektrolyse einer konzentrierten Salmiaklösung bilden sich nämlich an der Anode Chlorstickstofftröpfchen.

Raschig[4] gelang es, durch eine besondere Versuchsanordnung bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Ammoniak die Chlorierung bei dem ersten Stadium festzuhalten und so das einfach chlorierte Ammoniak, das Chloramin NH_2Cl, darzustellen. Nach seinen Untersuchungen tritt sofort Stickstoffentwicklung ein, sobald eine äquimolekulare Menge Ammoniak und Natriumhypochlorit in konzentrierter Lösung zusammengebracht werden; sie bleibt aber aus, sobald die Komponenten bei Gegenwart von viel Wasser zur Reaktion gelangen. Je nach dem Grade der Konzentration spielen sich die durch folgende Gleichungen veranschaulichten Vorgänge ab:

$$2\,NH_3 + 3\,NaOCl = N_2 + 3\,NaCl + 3\,H_2O$$

$$NH_3 + NaOCl = NH_2Cl + NaOH$$

Durch Destillieren der verdünnten wässerigen Lösung im Vakuum bei 40° bekommt man im zweiten Falle ein schwach gelb gefärbtes Destillat, bisweilen mit gelben Oeltröpfchen durchsetzt. Wegen der äußersten Unbeständigkeit des Monochloramins verzichtete Raschig auf die Rein-

4. Chemiker-Zeitung 31, S. 926 und Ber. d. d. chem. Ges. 40, S. 4586.

darstellung, nachdem überdies die Analysen der wässrigen Lösung Werte ergaben, die die Existenz des Monochloramins in dieser völlig sicher stellten.

Den Chlorstickstoffen entsprechende Bromstickstoffe sind kaum bekannt. Als Bromstickstoff wurde von Millon[5] und Berzel[6] das schwere schwarzrote Oel angesprochen, welches sie erhielten, indem sie eine Kaliumbromidlösung zu einer Chlorstickstofflösung tropfen ließen.

In großer Menge sind Verbindungen bekannt geworden, welche sich als Abkömmlinge des einfach oder zweifach chlorierten bezw. bromierten Ammoniaks auffassen lassen. Es sind dies die Verbindungen, die man durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder Chlor bezw. Brom auf Amine oder Amide organischer Säuren erhält. Als Beispiel der halogenisierten Amine[7] seien die folgenden erwähnt:

$$CH_3CH_2CH_2NHCl;\ CH_3CH_2CH_2NCl_2$$
$$(CH_3CH_2CH_2)_2NCl.$$

Die primären Monohalogenamine sind unbeständiger als die Dihalogenamine und die sekundären Halogenamine. Auch aromatische Halogenamine sind bekannt, z. B. Paranitrophenylmonochloramin, und schließlich reagieren die Amidogruppen der stickstoffhaltigen Kolloide (Proteide) mit Hypochloriten unter Bildung von charakteristischen Chloraminen[8].

---

5. Ann. chim. phys. 69, S. 75.
6. Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. 19, S. 210.
7. Ber. d. d. chem. Ges. 8, S. 1470.
   Ber. d. d. chem. Ges. 9, S, 146,
   Ber. d. d. chem. Ges. 16, S. 558.
   Ber. d. d. chem. Ges. 23 (R.), S. 386.
   Annalen d. Chem. 230, S. 222.
8. Cross und Bevan, Chemikerzeitung 32, S. 489.
   Chem. Zentralblatt 1908, 2, S. 639.

Säureamide von organischen Säuren, und zwar einbasischen und zweibasischen, sind, wie schon erwähnt ebenfalls befähigt, Chlorsubstitutionsprodukte zu liefern Acetochloramid[9] $CH_3CONHCl$, Acetobromamid, Acetodibromamid[10] $CH_3CONHBr$; CH_3CONBr_2 und Acetylchloramylamid[11] $CH_3CO.NCl.C_5H_{11}$ sind einige Chlorstickstoffverbindungen der einbasischen Säuren. Succinchlorimid $(CH_2CO)_2NCl$[12], Succinbromimid[13], Chlorylphthalimid und Bromylphthalimid[14] $C_6H_4\begin{<}CO\\CO\end{>}NCl$ einige der zweibasischen organischen Säuren.

Chloramide oder Bromamide anorganischer Säuren waren bisher nicht bekannt. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. W. Traube habe ich versucht, in das Molekül des am leichtesten zugänglichen Amids einer anorganischen Säure, nämlich das Halbamid der Schwefelsäure das gewöhnlich als Amidosulfonsäure oder Sulfaminsäure bezeichnet wird, Halogene einzuführen.

Es wurde hierbei die Beobachtung gemacht, daß die Amidosulfonsäure NH_2SO_3H und deren Salze leicht mit unterchloriger oder unterbromiger Säure reagieren. Während nun bei Anwendung der freien Säure eine sehr zersetzliche Verbindung entsteht, die zu isolieren bisher noch nicht gelungen ist, führte die Einwirkung von unterchloriger Säure auf amidosulfonsaure Salze zu auffallend beständigen neuen Salzen, die sich von

9. Ber. d. d. chem. Ges. 15, S. 410.
10. Ber. d. d. chem. 15. 15, S. 413.
11. Ber. d. d. chem. Ges. 34, S, 1613.
12. Ber. d. d. chem. Ges. 19, S. 2273.
13. Amer. chem. Journal, 15, S. 215.
14. Ber. d. d. chem. Ges. 33, S, 320,

den Amidosulfonaten in der Weise ableiten, daß ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch Chlor ersetzt wird. Diese Umsetzung läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$NH_2SO_3K + HClO = NHCl.SO_3K + H_2O$$
$$NH_2SO_3K + HBrO = NHBr.SO_3K + H_2O.$$

Die Salze der Chloramidosulfonsäure, die Chloramidosulfonate, sind gut kristallisierende, bemerkenswert beständige, teils luftbeständige, teils hygroskopische Salze.

Das chloramidosulfonsaure Barium $(ClNHSO_3)_2Ba$ kristallisiert in Tafeln, ist nicht hygroskopisch, zersetzt sich aber in trockenem Zustande rasch unter Chloraminentwicklung.

Das in wasserhellen Tafeln kristallisierende, in wässeriger Lösung äußerst beständige Kaliumchloramidosulfonat, welches als hygroskopisch sich erwies, verändert sich, sofern es rein ist, selbst in trockenem Zustande nicht während längerer Zeit. Das ebenfalls kristallisierende Natriumsalz ist in trockenem Zustande weit weniger beständig. Die Chloramidosulfonate sind, wie sich voraussehen ließ, äußerst reaktionsfähige Verbindungen.

Beim Kochen mit Säuren zersetzen sich alle Chloramidosulfonate unter Entwicklung von Chloramin entsprechend der Gleichung

$$ClNHSO_3K + H_2O = NH_2Cl + KHSO_4.$$

Ferner sind die Salze dadurch charakterisiert, daß sie mit Jodkalium unter Jodausscheidung reagieren. Diese Umsetzung verläuft indessen nicht quantitativ, sodaß Chlorbestimmungen durch Titration des ausgeschiedenen Jods nicht für Analysenzwecke Verwendung finden konnten, sondern lediglich für qualitative Untersuchungen von Bedeutung sind.

$$ClNHSO_3K + 2\,KJ + H_2O = NH_2SO_3K + KCl + KOH + 2\,J.$$

Mit starken Alkalien zersetzen sich die Salze unter lebhafter Stickstoffentwicklung.

$$ClNHSO_3K + 2\,KOH = KCl + K_2SO_4 + H_2O + N.$$

Die wässrigen Lösungen der Salze wirken stark bleichend auf organische Farbstoffe ein.

Beim Erhitzen der trockenen Chloramidosulfonate tritt lebhafte Zersetzung unter starker Rauchentwicklung ein. Beim Erwärmen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure tritt Gasentwicklung und gleichzeitige Detonation unter Feuererscheinung auf, bedingt wahrscheinlich durch Abspaltung von Chloramin. Zu wässerigen Lösungen der Monochloramidosulfonate gelangte ich ferner dadurch, daß ich Amidosulfonsäure auf Hypochlorite in wässeriger Lösung einwirken ließ, indem die Säure sich in das entsprechende Salz verwandelt, primär die unterchlorige Säure freimacht und diese alsbald mit dem gebildeten Amidosulfonat in Reaktion tritt. Auch auf Chlorkalklösungen wirkt die Amidosulfonsäure in diesem Sinne ein und es entstehen Lösungen der Monochloramidosulfonate, die natürlich noch Kalziumchlorid enthalten.

Die Chlorierung der Amidosulfonsäure bezw. der Amidosulfonate läßt sich, wie vorläufige Untersuchungen zeigten, weiter führen, als bis zu den Monochloramidosulfonaten. Wendet man einen Ueberschuß von unterchloriger Säure an, so erhält man höher chlorierte Verbindungen. Durch Eindunsten des Reaktionsgemisches im Hochvakuum über Schwefelsäure gelangt man zu festen Substanzen, die wohl zum Teil aus Monochloramidosulfonat bestehen, aber zweifellos auch erhebliche Mengen von Dichloramidosulfonaten enthalten. Der Rückstand zeigt ähnliche Eigenschaften wie das Monochloramidosulfonat. In trockenem Zustande erweist sich das Gemisch der Mono- und Dichlor-

amidosulfonate weit unbeständiger als das reine Monochloramidosulfonat, indem es schon nach einigen Stunden merkliche Mengen von Chloramin abgibt. Die Analyse von Produkten, die ich bei Anwendung von Kaliumamidosulfonat erhielt, ergaben einen Gehalt von 31% Chlor, während sich für ein Salz NCl_2SO_3K 34,8% berechnet. Das Salz $NHCl.SO_3K$ enthält dagegen nur 20,9% Chlor.

Wie die unterchlorige Säure wirkt nun auch die unterbromige Säure auf Amidosulfonate ein.

$$NH_2SO_3K + HBrO = NHBrSO_2K + H_2O.$$

Gibt man zu einer Lösung von unterbromiger Säure, die nach Angaben von Dancer[15] aus Bromwasser und Silbernitrat hergestellt wurde und welche ca. 0,8% unterbromige Säure enthielt, die berechnete Menge des Kaliumsalzes der Amidosulfonsäure, so verschwindet die strohgelbe Farbe der Säure und geht in eine dunklergelbe über. Diese Lösung konnte im Vakuum von 12 mm eingedampft werden, ja man konnte bis zu einer Badtemperatur von 50° gehen, ohne daß unterbromige Säure in nennenswerter Menge ins Destillat gelangte. Die als Rückstand erhaltenen gelbbraunen Kristalle aus Kaliumbromamidosulfonat bestehend, wurden auf Ton gebracht, und da sie sich als hygroskopisch erwiesen, im Hochvakuum völlig getrocknet. In reinem, trockenem Zustande ist das bromamidosulfonsaure Kalium ebenso beständig wie die entsprechenden Chlorverbindungen, während es in wässeriger Lösung gegen Temperaturerhöhung unempfindlicher ist als jene.

Die Reaktionen des Bromamidosulfonates sind denen der chloramidosulfonsauren Salze analog. Jod wird aus Jodkali ausgeschieden. Konzentrierte Alkalien wirken unter

15. Ann. de chim. 125, S. 240.

Stickstoffentwicklung ein. Die trockene Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen lebhaft unter Bromabspaltung und mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, erfolgt Bromentwicklung ohne die bei dem Chloramidosulfonat erfolgende Detonation.

Experimenteller Teil

Darstellung des monochloramidosulfonsauren Kaliums $NHClSO_3K$.

Eine wässerige, etwa neunprozentige Lösung von unterchloriger Säure wurde bei gewöhnlicher Temperatur unter stetem Umrühren zu dem mit wenig Wasser befeuchteten Kaliumamidosulfonat (1 g) im Verhältnis gleicher Moleküle gegeben. Die Einwirkung der beiden Komponenten erfolgt momentan. Die so erhaltene Lösung wurde darauf im Hochvakuum völlig zur Trockne gebracht und der verbleibende Rückstand, welcher schon aus fast reinem Kaliumchloramidosulfonat besteht, mit wenig Wasser aufgenommen. Durch Zusatz von Alkohol zu einer solchen Lösung erhielt man das neue Salz in schön kristallisiertem Zustand. Die so gewonnenen Kristalle sind hygroskopisch; für die Analyse wurden sie im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das Kaliumsalz zeigt eine über Erwarten große Beständigkeit; es kann mehrere Tage aufbewahrt werden, ohne daß eine Spur Chloramin sich entwickelt oder Salzsäure oder Schwefelsäure sich abspalten. Eine Probe des Salzes ergab erst nach drei Wochen eine starke Jodausscheidung mit Jodkalium und enthielt nur Spuren von Sulfat. Die Analysen wurden folgendermaßen ausgeführt: Eine genau abgewogene, bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Menge des Kaliumsalzes wurde in 100 ccm Wasser aufgelöst, und

genau abgemessene Teile der Lösung zu den einzelnen Bestimmungen verwendet. Zur Schwefelbestimmung wurde die Lösung unter Zusatz von Salzsäure gekocht und die entstandene Schwefelsäure in der üblichen Weise als Bariumsulfat gefällt. Die Chlorbestimmung führte ich in der Weise aus, daß ich die betreffende Lösung mit SO_2 behandelte und die durch diese Behandlung entstandene Salzsäure in Silberchlorid überführte. Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, gelang es nicht, die Chlorbestimmung titrimetrisch auszuführen, denn die Umsetzung des Salzes mit Jodkalium geht nicht quantitativ der Gleichung:

$$ClNHSO_3K + 2\,KJ + H_2O = NH_2SO_3K + KCl + KOH + 2\,J$$

entsprechend vor sich.

Titrierte man das durch eine bestimmte Menge der Lösung des Kaliumsalzes aus Jodkalium ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat, so erhielt man stets Werte, die etwa 2% Chlor weniger ergaben, als die gravimetrische Chlorbestimmung. Der Kaliumgehalt wurde in der Weise ermittelt, daß eine bestimmte Menge der obigen auf 100 ccm aufgefüllten Lösung in einem Platingefäß mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zur Trockne und das zurückbleibende Kaliumsulfat zur Wägung gebracht wurde. Der Stickstoff wurde nach Dumas volumetrisch bestimmt, indem festes Kaliumsalz der Verbrennung unterworfen wurde.

1. Analyse:

123 mg Substanz 9 ccm Stickstoff bei 17° und 754 mm,
97,8 mg Substanz 50,2 mg K_2SO_4,
97,8 mg Substanz 132,8 mg Bariumsulfat,
229 mg Substanz 169,5 mg AgCl.

2. Analyse:

155,7 mg Substanz 11,1 ccm N, 764 p. 17°,

109,6 mg Substanz 56,2 mg K_2SO_4,
164,4 mg Substanz 226,3 mg $BaSO_4$,.
125,3 mg Substanz 104,5 mg AgCl.

Für $NHClSO_3K$

Ber.: N 8,27; K 23,11; S 18,89; Cl 20,93.
Gef. I.: N 8,42; K 23,06; S 18,65; Cl 21,18.
Gef. II.: N 8,33; K 23,03; S 18,93; Cl 20,64.

Bei der Prüfung auf Beständigkeit einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes ergaben je 3 ccm nach

2	stündigem	Stehen	6,8	ccm	Thiosulfat
4	„	„	6,8	„	„
16	„	„	6,8	„	„
24	„	„	6,6	„	„
36	„	„	6,7	„	„
56	„	„	6,7	„	„

zur Titration des aus Jodkali ausgeschiedenen Jods, woraus die sehr große Beständigkeit zu ersehen ist.

Darstellung des monochloramidosulfonsauren Bariums $(NHClSO_3)_2Ba$.

Unterchlorige Säure in etwa neunprozentiger Lösung, deren Gehalt durch Titration des aus Jodkalium ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat vorher genau bestimmt wurde, ließ ich bei 0^0 in molekularer Menge zu der berechneten Menge des in wenig Wasser aufgelösten Bariumamidosulfonates fließen. Die so erhaltene Lösung des monochloramidosulfonsauren Bariums wurde dann sofort ins Hochvakuum gebracht über konzentrierte Schwefelsäure. Die Lösung gefriert alsbald. In Verlauf einiger Stunden verdunstet indessen das Eis und es verbleibt Bariumchloramidosulfonat in schönen Kristallen. Das Salz zeichnet sich durch sehr große Löslichkeit in Wasser aus, ist aber nicht hygroskopisch. In kristallisiertem Zustande an der Luft zersetzt es sich un-

gemein leicht, indem erstickend riechende, Augen und Schleimhäute angreifende Dämpfe von Chloramin entweichen. Wegen dieser sehr leichten Zersetzlichkeit wurde das Salz, nachdem es gerade trocken geworden war, der Analyse unterworfen. In Anbetracht dieses Umstandes sind die Resultate der Analyse als leidlich zu bezeichnen. Die Analysen wurden in genau derselben Weise durchgeführt, wie beim Kaliumchloramidosulfonat angegeben ist, nur die Bariumbestimmung wurde so gemacht, daß eine bestimmte Menge der auf 100 ccm gebrachten Lösung in salzsaurer Lösung gekocht und das sich ausscheidende Bariumsulfat gewogen wurde.

212 mg Substanz 12,4 ccm Stickstoff 756 mm p. 17°,
105 mg Substanz 60,5 g $BaSO_4$ (Bariumbestimmung),
105 mg Substanz 123,6 g $BaSO_4$ (Schwefelbestimmung),
105 mg Substanz 71,6 g AgCl.

Für $(NHClSO_3)_2Ba$

Ber.: N 7,04; Ba 34,42; S 16,08; Cl 17,84.
Gef.: N 6,78; Ba 33,9; S 16,16; Cl 16,85.

Die Zersetzung des trockenen Bariumsalzes verläuft sehr rasch, schon nach mehreren Stunden ist sie vollkommen, in wässeriger Lösung dagegen ist es bedeutend beständiger. Titrationen des durch eine Lösung des Salzes aus Jodkalium ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat gaben nach der obigen Darlegung, wenn auch nicht genau, so doch relativ von dem Fortschreiten der Zersetzung des Salzes in wässeriger Lösung ein Bild. So gebrauchte ich für je 3 ccm einer bestimmten Lösung des Salzes nach

6	stündigem	Stehen	7,8	ccm	Thiosulfat
30	„	„	7,1	„	„
38	„	„	6,3	„	„
56	„	„	4,3	„	„

zur Titration der jedesmal aus Kaliumjodid ausgeschiedenen Jodmenge.

Gewinnung des bromamidosulfonsauren Kaliums $NHBrSO_3K$.

Eine 0,8prozentige Lösung der unterbromigen Säure wurde in molekularer Menge mit festem amidosulfonsaurem Kalium versetzt.. Nach ½stündigem, gutem Durchschütteln wurde das Reaktionsgemisch aus einem Bade im Vakuum von 12 mm, wobei die Badtemperatur ohne Gefahr bis 50° gesteigert werden konnte, völlig zur Trockne eingedampft. Im Destillat waren nur unbedeutende Mengen unterbromiger Säure nachzuweisen. Die als Rückstand erhaltenen gelbbraunen Kristalle des Kaliumbromamidosulfonates wurden auf Ton gebracht, im Hochvakuum getrocknet und zur Analyse gebracht.

Die Halogenbestimmung wurde wie bei dem Chloramidosulfonat so ausgeführt, daß die Lösung zuvor mit schwefliger Säure reduziert und die so gebildete Bromwasserstoffsäure nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt wurde. Die Stickstoffbesitmmung wurde volumetrisch ausgeführt. Der Kaliumgehalt des Salzes wurde so ermittelt, daß man das beim Eindampfen einer wässerigen Lösung des Salzes verbleibende Kaliumsulfat zur Wägung brachte.

398,4 mg Substanz 22,8 ccm N, 755 p. 17°,
138,5 mg Substanz 53,7 g K_2SO_4,
138,5 mg Substanz 140,8 g $BaSO_4$,
207,7 mg Substanz 175,6 g AgBr.

Für $NHBrSO_3K$
Ber.: N 6,54; K 18,29; S 14,97; Br 37,34.
Gef.: N 6,61; K 17,41; S 14,00; Br 35,98.

II

Zur Kenntnis der Hydrazinosulfonsäure

Einleitung

Unter der Bezeichnung als Schwefelstickstoffsäuren faßt man eine Klasse von Verbindungen zusammen, die, so gut wie alle, dadurch charakterisiert sind, daß sie die Gruppe SO_3H an ein Stickstoffatom gebunden enthalten.

Die meisten von ihnen leiten sich vom Ammoniak, Hydroxylamin und Hydrazin oder deren Alkyl- oder Arylderivaten in der Weise ab, daß ein oder mehrere Wasserstoffatome dieser Verbindungen durch den Sulfonsäurerest ersetzt sind.

Einige wenige Schwefelstickstoffsäuren sind komplizierter zusammengesetzt; bei den vom Hydroxylamin sich ableitenden Verbindungen kommt man auf solche, bei denen das am Sauerstoff haftende Wasserstoffatom durch die Sulfonsäurereste substituiert ist.

Das Ammoniak mit seinen drei an Stickstoff geketteten Wasserstoffatomen ist die Stammsubstanz von drei verschiedenen Schwefelstickstoffsäuren, welche nach der von Raschig[1] geschaffenen Nomenklatur bezeichnet werden als

NH_2SO_3H Amidosulfonsäure,
$NH(SO_3H)_2$ Imidosulfonsäure,
$N(SO_3H)_3$ Nitrilosulfonsäure.

Die letzten beiden, die Imido- und Nitrilosulfonsäure sind nur in Form ihrer Salze beständig; sucht man sie aus

1. Lbgs. Ann. 241 (1887), S. 161.

diesen in Freiheit zu setzen, so zerfallen sie unter Abspaltung von einer, beziehungsweise zwei Sulfogruppen in Schwefelsäure und Amidosulfonsäure. Diese letztere Säure zersetzt sich erst beim längeren Kochen mit Mineralsäuren unter Bildung von Ammoniumbisulfat.

Die nitrilosulfonsauren Salze entstehen bei der Einwirkung von Sulfiten auf Nitrite, wenn die erstere Komponente im Ueberschuß vorhanden ist, nach folgender Gleichung:

$$NaNO_2 + 3\,NaHSO_3 = N(SO_3Na)_3 + NaOH + H_2O.$$

Durch vorsichtiges Behandeln mit Säure gelingt es, die Nitrilosulfonate in Imidosulfonate überzuführen:

$$N(SO_3K)_3 + H_2O = NH(SO_3K)_2 + KHSO_4.$$

Die letzteren gehen nun, wie schon erwähnt, weiter in Amidosulfonsäure oder Amidosulfonate über.

Für die ergiebige Darstellung der Amidosulfonsäure, welche man auch als Sulfaminsäure bezeichnet, verfügt man außer den eben erwähnten noch über einige spezielle Gewinnungsmethoden.

So reagiert Hydroxylamin mit schwefliger Säure glatt unter Entstehung von Amidosulfonsäure gemäß der Gleichung:

$$NH_2OH + SO_2 = NH_2SO_3H.$$

Auch von Ammoniak[2] aus kann man die Amidosulfonsäure und ebenso die Imidosulfonsäure darstellen, indem man einen Ueberschuß desselben auf Schwefeltrioxyd oder Chlorsulfonsäure einwirken läßt. Je nachdem ein oder zwei Wasserstoffatome substituiert werden,

---

2. Berglund, Lunds univ. Arsk. 12 u. 13. Kurze Mitteilung: B. d. d. chem. Ges. 9. S. 252.

erhält man Amido- beziehungsweise Imidosulfonsäure in Gestalt ihrer Ammoniumsalze

$$2\,NH_3 + SO_3 = NH_2SO_3NH_4$$
$$3\,NH_3 + 2\,SO_3 = NH(SO_3NH_4)_2.$$

Auf diesem Wege stellte bereits[3,4] H. Rose im Jahre 1834 die Salze dar, ohne jedoch deren Natur zu erschließen.

Ersetzt man in den letztgenannten Reaktionen das Ammoniak durch ein aromatisches oder aliphatisches Amin, so gelangt man zu den alkylierten oder arylierten Sulfuminsäuren, deren eine stattliche Anzahl bekannt geworden sind durch die Untersuchungen von Forschern, wie Beilstein und Wiegand[5], Behrend[6], W. Traube[7], Bamberger[8], Hindermann und Kuntz, C. Paal[9] und seine Mitarbeiter, Schmidt[10] usw.

Auch die von sekundären Aminen sich ableitenden Sulfaminsäuren sind zahlreich dargestellt worden, von denen kurz folgende, einige wenige genannt sein mögen: Dipropylsulfaminsäure[11], Diäthylsulfaminsäure[12], Diamylsulfaminsäure[13] und Dibenzylaminosulfonsäure[14].

Die Disulfonsäure des Hydroxylamins entsteht in Gestalt ihres schön kristallisierenden Kaliumsalzes, eben-

---

3. Pogg. Ann. 33, S. 245.
4. Pogg. Ann .42, S. 415; 61, S. 397.
5. B .d. d. chem. Ges. 16, S, 1265.
6, Ann. d. Chemie 22, S. 116.
7. B. d. d. chem. Ges, 24, S. 363; 23, S. 1654.
8. B. d. d. chem. Ges. 30, S. 655; S. 2274,
9. B. d. d. chem. Ges. 27, S. 1241; 28, S. 3160; 30, S. 869,
10, J. pr. Chemie 44, S. 514.
11. Mamlock u. Wolffenstein, B. d. d. chem. Ges. 33, S. 160.
12, Behrend, Ann. d. Ch. 222, S. 116.
13. Traube, B. d. d. chem. Ges. 24, S. 363; 23, S. 1654.
14, Schmidt, J. pr. Chemie 44, S. 515.

falls bei der Einwirkung von Sulfit auf Nitrit, doch nur unter bestimmten Versuchsbedingungen und sofern ein Ueberschuß in Sulfit vermieden wird (Raschig).

$$NaNO_2 + 2\,NaHSO_3 = HON = (SO_3Na)_2 + NaOH.$$

Andernfalls entsteht, wie oben bereits erwähnt wurde, Nitrilosulfonat.

Durch Abspaltung eines Sulfonsäurerestes aus der Hydroxylamindisulfonsäure gelangt man zur Hydroxylaminmonosulfonsäure $HON.HSO_3H$, die jedoch noch nicht in reinem Zustande, sondern nur als „syrupöse Flüssigkeit" dargestellt wurde (Raschig).

$$OH.N(SO_3K)_2 + H_2O = OH.NHSO_3H + K_2SO_4.$$

Die isomere Hydroxylaminmonosulfonsäure, die dadurch charakterisiert ist, daß die SO_3H-Gruppe das Hydroxylwasserstoffatom des Hydroxylamins ersetzt, $NH_2.O.SO_3H$ entsteht nach neueren Untersuchungen von F. Sommer und H. G. Templin[15] bei der Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf das Chlorhydrat des Hydroxylamins und ist als Monamid der Caroschen Säure aufzufassen (Raschig).

$HO\text{-}OSO_2\text{-}OH$	$NH_2\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH$
Carosche Säure,	Hydroxylamin-iso-mono-sulfonsäure oder Amidosulfopersäure.

Sie unterscheidet sich scharf von der isomeren Verbindung durch ihre oxydierenden Eigenschaften. Die stark reduzierenden Wirkungen des Hydroxylamins[16] sind verschwunden, und ein starkes Oxydationsmittel in der Hydroxylamin-iso-monosulfonsäure entstanden. Aus einer Jodkaliumlösung

15. B. d. d. chem. Ges. 47 (1914), S. 1221.

16. Haber. B. d. d. chem. Ges. 29, 2444 (1896).
Biltz, B. d. d. chem. Ges. 29, 2080 (1896).

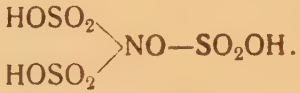
setzt sie, besonders beim Erwärmen nach folgender Gleichung fast quantitativ Jod in Freiheit:

$$NH_2—OSO_3H + H_2O = NH_3 + \begin{matrix} HO—O \\ \diagdown \\ H—O \end{matrix} \!\!> SO_2$$

Carosche Säure.

$$H—O—O—SO_2 + 2\,KJ = H_2O + 2\,J + K_2SO_4.$$
$$\quad\quad\quad

Fremy[19] sie nannte, oder wie man sie jetzt rationell bezeichnet, zu Salzen der Hydroxylamintrisulfonsäure



Diese Umsetzung, die unter kräftiger Entwickelung von Stickoxydul vor sich geht, verläuft nach folgendem Reaktionsmechanismus:

$$4\,(SO_3K)_2NO + H_2O = 2\,NO(SO_3K)_3 + 2\,KHSO_4 + H_2O$$
$$4\,(SO_3K)_2NO + H_2O = 2\,NO(SO_3K)_3 + 2\,H_2SO_4 + H_2O.$$

Durch partielle Hydrolyse dieser Säure entsteht eine allerdings noch nicht in reinem Zustande dargestellte Hydroxylamindisulfonsäure, die mit der bereits oben erwähnten isomer ist. Ihr kommt nach Raschig die Konstitution

$$HSO_3O\text{-}NH\text{-}SO_3H$$

zu; sie gibt mit Bleisuperoxyd in wässeriger Lösung keine gefärbten Salze, während ihr Isomeres, wie oben angeführt, die gewöhnliche Disulfonsäure des Hydroxylamins, die schön violett gefärbten Salze der Nitrosodisulfonsäure liefert.

Hiermit sind wohl alle Schwefelstickstoffsäuren in den Kreis der Betrachtung gezogen, die wasserbeständige Salze liefern, und man von einigen wenigen absieht, wie z. B. die in den Bleikammern sich bildenden Verbindungen.

Der Vollständigkeit halber wären höchstens noch die Salze der sogenannten stickoxydschwefligen

19. Fremy, Lbgs. Ann. 56, S. 315.

Säure[20] zu erwähnen, die bei der Einwirkung von Stickstoffoxyd auf Sulfit nach der Gleichung entstehen

$$K_2SO_3 + NO = K_2N_2SO_5.$$

Während nach der vorstehenden Uebersicht alle der Theorie nach denkbaren Sulfonsäuren des Ammoniaks und des Hydroxylamins und auch die sulfonierten Amine in großer Zahl bekannt sind, ist dies nicht in gleichem Maße beim Hydrazin und seinen organischen Derivaten der Fall.

Die Darstellung der ersten hierher gehörenden Verbindungen verdanken wir E. Fischer[21]. Er erhielt im Jahre 1877 durch Reduktion der Diazobenzolsulfonsäure die Phenylhydrazinsulfonsäure

$$C_6H_5NH \cdot NHSO_3H,$$

durch deren Spaltung er dann zuerst das Phenylhydrazin gewann. Die Sulfonsäure des Aethylhydrazins, bezw. ihr Kaliumsalz ist ebenfalls von E. Fischer[22] dargestellt worden, und zwar durch Einwirkung von Kaliumpyrosulfat auf Aethylhydrazin.

Um auch das Hydrazin selbst zu sulfonieren, sind verschiedene Versuche angestellt worden.

Stollé[23] bediente sich für diesen Zweck der oben erwähnten von E. Fischer angegebenen Methode, Kaliumpyrosulfat als Sulfonierungsmittel zu verwenden. Zwar konnte er aus dem Reaktionsprodukt von wasserfreiem

---

20. Hantzsch, B. d. d. chem. Ges. 38, S. 1044.
Divers, B. d. d. chem. Ges. 38, S. 1875.
Pelouze, Ann. chim. Phys. 60, S. 151.
J. pr. Chemie 5, S. 324; 11, S. 92.
Ann. d. Chemie 15, S. 240.
21. Fischer, E., Ann. d. Chem. 190, S. 97.
23. E. Fischer, Lbgs. Ann. 199, S. 301.
24. Stollé, B. d. d. chem. Ges. 32, S. 799.

Hydrazin und Kaliumpyrosulfonat die Hydrazinsulfonsäure nicht isolieren. Doch gelang es ihm, nachzuweisen, daß sie bei der Reaktion wirklich entsteht. Er erhielt nämlich beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Benzaldehyd ihre Benzalverbindung $C_6H_5CH=N-NHSO_3H$, bezw. deren Kaliumsalz.

Raschig[24] erhielt dieselbe Verbindung, als er die von Duden[25] entdeckte Bildungsweise des Hydrazins bei der Reduktion der stickoxydschwefligen Säure näher studierte. Es gelang Raschig nachzuweisen, daß bei der Reduktion mit Natriumamalgam nicht gleich Hydrazin entsteht, sondern zunächst ein Salz des sulfonierten Hydrazins, eben der Hydrazinmonosulfonsäure, das sich in Gestalt seines Additionsproduktes mit Benzaldehyd fassen ließ.

R. Stollé[26] und H. Hoffmann ließen den Chlorsulfonsäureester auf Hydrazinkarbonsäure einwirken und erhielten so das Kaliumsalz der Hydrazinodisulfonsäure und als Nebenprodukt wenig monosulfonsaures Salz, das sie aber als solches wiederum nicht zu isolieren vermochten.

Durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd auf Hydrazin versuchten F. Ephraim[27] und H. Piotrowski die Hydrazinmonosulfonsäure darzustellen. Sie ließen Schwefeltrioxyd bei möglichst tiefer Temperatur auf wasserfreies Hydrazin einwirken; es trat hierbei jedoch lediglich Reduktion des Schwefeltrioxyds zu blauem Schwefelsesquioxyd ein.

So führten alle Versuche, das Hydrazin zu sulfonieren, besonders auch Hydrazinmonosulfonsäure und ihre Salze

---

25. Raschig, Chem. Ztg. 24 (1911), S. 216.

25. Duden, B. d. d. chem. Chem. Ges. 27 (1894), S. 3498.

26. Stollé, B. d. d. chem. Ges. 37 (1904), S. 4523.

27. B. d. d. chem. Ges. 44, S. 386.

in reinem Zustande zu gewinnen, nicht zu dem gewünschten Resultat. W. Traube[28] und Vockerodt gelangten nun durch eine Modifikation der Methode Ephraims zu der Hydrazinmonosulfonsäure und ihren Salzen. Wenn man nach ihrer Vorschrift trockenes Schwefeltrioxyd mit viel Luft gemischt in gasförmigem Zustande in wasserfreies Hydrazin leitet, so wird die Reduktion des Schwefeltrioxyds vermieden, und es verbindet sich direkt mit der Base, indem hydrazinmonosulfonsaures Hydrazin entsteht.

$$2\,NH_2 \cdot NH_2 + SO_3 = NH_2 \cdot NHSO_3H \cdot NH_2NH_2.$$

Es gelingt auf diesem Wege etwa 20% des Hydrazins zu sulfonieren. Je weiter die Reaktion fortschreitet, um so dickflüssiger wird das Reaktionsgemisch und kann dann nicht mehr genügend mit dem mit Schwefeltrioxyd beladenen Luftstrom in Berührung gebracht werden. Traube und Vockerodt stellten aus diesem Reaktionsprodukt zunächst das Barytsalz der Hydrazinosulfonsäure dar und weiterhin die Salze der Alkalien, des Ammoniaks und schließlich die freie Säure selbst.

$$NH_2 \cdot NHSO_3H.$$

Nach den Untersuchungen von Traube und Vockerodt verhält sich die Hydrazinsulfonsäure und ebenso ihre Salze wie ein primäres Hydrazin. Wie andere derartige Verbindungen reagieren sie leicht mit Aldehyden, besonders denen der aromatischen Reihe unter Wasseraustritt.

$$R{-}C\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ \diagup\\ H\end{matrix} + NH_2{-}NHSO_3H = R{=}CH{=}N{-}NHSO_3H + H_2O$$

Die auf diese Weise aus dem Bariumsalz entstehenden Kondensationsprodukte zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit und gutes Kristallisationsvermögen aus.

---

28. B. d. d. chem. Ges. 47, S. 938.

Einige derartige Kondensationsverbindungen waren, wie erwähnt, bereits von Stollé und Raschig dargestellt worden; Traube und Vockerodt gelangten zu weiteren.

Auf Veranlassung von Prof. W. Traube habe ich die Fortsetzung der Untersuchungen über die Hydrazinsulfonsäure übernommen. Es galt zunächst, eine ergiebigere Darstellungsmethode dieser Verbindungen auszuarbeiten, da ja, wie oben erwähnt, auf dem von W. Traube und Vockerodt eingeschlagenen Wege, innerhalb einer langen Zeitdauer nur 20% des angewandten Hydrazins zu sulfonieren gelang.

W. Traube bediente sich, wie oben kurz erwähnt wurde, der Chlorsulfonsäure zur Sulfonierung der aromatischen Amine. Da die Einwirkung der sehr reaktionsfähigen Chlorsulfonsäure auf unverdünntes, wasserfreies Hydrazin zu stürmisch vor sich geht und anderweitige Zersetzung eintritt, so wurde nach einem passenden, gemeinsamen Lösungsmittel für die beiden reagierenden Stoffe gesucht, um die Reaktion zu mildern. Als geeignetes Lösungsmittel sowohl für die Chlorsulfonsäure als auch für wasserfreies Hydrazin erwies sich nun Chloroform. Wasserfreies Hydrazin löst sich nämlich, wie gefunden wurde, in etwa 40 Teilen Chloroform, zu rund 2,7%. Diese Lösung stellt man durch energisches Schütteln von trocknem Hydrazin mit Chloroform her. Indem man nun zu dieser Lösung des Hydrazins eine verdünnte Lösung von Chlorsulfonsäure in Chloroform tropfenweise zufließen läßt, erhält man das Hydrazinsalz der Hydrazinosulfonsäure als feste, auf dem Chloroform schwimmende Masse. Der Isolierung der Hydrazinosulfonate stellen sich jedoch infolge der Anwesenheit von salzsauren Salzen in der Lösung, die sich nicht ohne weiteres entfernen lassen, große Schwierigkeiten in den Weg. Diese fallen weg, wenn man statt der Chlor- die Fluorsulfonsäure benutzt.

Unter denselben Verhältnissen wie bei der Chlorsulfonsäure wurde eine 2,7% Hydrazinlösung in Chloroform zu einer Lösung der Fluorsulfonsäure in Chloroform gegeben, welche sich in einem Platin-Erlenmeyer-Kolben befand. Selbst beim Kochen der Komponenten in der Chloroformlösung treten Nebenreaktionen in bemerkbarem Maße nicht ein, und nach Behandlung der Flüssigkeit mit überschüssigem Baryt in wässeriger Lösung, wodurch alle bei der Reaktion entstandene Flußsäure unlöslich abgeschieden wird, konnte Bariumhydrazinsulfonat in guter Ausbeute erhalten werden.

Eine wesentliche Vereinfachung der Herstellung der Hydrazinsulfonsäure und ihrer Salze bedeutete es, als es gelang, statt der gegen Feuchtigkeit empfindlichen Fluorsulfonsäure, die zudem Verwendung von Platingefäßen bedingt, die fluorsulfonsauren Salze zu verwenden, die bekanntlich recht beständig gegen Wasser sind. Es wurde nämlich gefunden, daß beim Kochen einer wässerigen Lösung eines fluorsulfonsauren Salzes mit Hydrazinhydrat eine Umsetzung nach folgender Gleichung eintritt, so daß Hydrazinsulfonate in guter Ausbeute entstehen:

$$2\,NH_2\text{-}NH_2\text{-}(H_2O) + KFSO_3 = NH_2\text{-}NHSO_3K + NH_2NH_2F + 2\,H_2O.$$

$$2\,NH_2\text{-}NH_2(H_2O) + NH_4FSO_3 = NH_2\text{-}NHSO_3NH_4 + NH_2NH_2HF + 2\,H_2O.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Mengen Hydrazinhydrat und Ammoniumfluorsulfonat, wobei indessen gewöhnlich von dem ersteren ein gewisser Ueberschuß genommen wurde, wurden in Wasser gelöst und die Lösung am Rückflußkühler im gelinden Sieden erhalten. Die Umsetzung ist nach 6—8 stündigem Kochen vollständig. Das Reaktionsgemisch wird dann zu überschüssigem, in Wasser gelöstem und suspendiertem Baryt gegeben, die Flüssigkeit filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade einge-

dampft. Aus dem fast bis zur Trockne gebrachten Filtrat wird dann durch Ausziehen mit absolut. Alkohol das überschüssige Hydrazin, und aus dem mit Wasser aufgenommenen Rückstand durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Baryt entfernt. Beim Eindampfen der verbleibenden Lösung erhält man dann das Bariumsalz der Hydrazinmonosulfonsäure in einer Ausbeute, die durchschnittlich 35% auf das nach obiger Gleichung berechnete Hydrazinhydrat beträgt.

Läßt man Hydrazin auf eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes der Fluorsulfonsäure einwirken und arbeitet man das Reaktionsprodukt in ähnlicher Weise auf, wie oben angegeben wurde, so erhält man Kaliumhydrazinosulfat.

Durch doppelte Umsetzung des Bariumsalzes mit Alkalisulfat oder Alkalikarbonat erhält man ebenfalls die Alkalisalze der Hydrazinosulfonsäure.

Versuche, von den Hydrazinmonosulfonaten durch Einführung einer zweiten Sulfongruppe zu den Hydrazinodisulfonaten zu gelangen, scheiterten. Es gelang weder durch rauchende Schwefelsäure, noch durch Schwefeltrioxyd, noch durch Chlor- oder Fluorsulfonsäure die Hydrazinmonosulfonate in Disulfonate überzuführen; und ebenso führte der Versuch, mittels eines großen Ueberschusses von Fluorsulfonsäure aus trocknem Hydrazin die Hydrazinodisulfonsäure zu erhalten, zu keinem Erfolg, stets wurde nur eine Sulfonsäuregruppe in das Molekül des Hydrazins eingeführt.

Es wurde zunächst die Einwirkung von Cyansäure auf Hydrazinosulfonsäure und Hydrazinosulfonate untersucht und gefunden, daß sich diese gegenüber der Cyansäure wie ein primäres Hydrazin verhalten, indem Abkömmlinge des Semikarbazids entstehen, und zwar die Sulfonsäuren derselben, bezw. deren Salze.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß Hydrazinosulfonsäure in kleinen Portionen zu einer Lösung von Kaliumcyanat gegeben wurde. Die Hydrazinosulfonsäure setzt so, indem sie allmählich in ihr Kaliumsalz übergeht, die ihr äquivalente Menge Cyansäure in Freiheit, die sich nun mit Kaliumhydrazinosulfat vereinigt.

Setzt man umgekehrt Kaliumcyanat zu einer Lösung der Hydrazinosulfonsäure, so gelingt der Versuch nicht.

Die Reaktion kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$NH_2\text{-}NH\text{-}SO_3H + KCNO = NH_2\text{-}NHSO_3K + HCNO$$
$$= NH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NH\text{-}SO_3K.$$

Es wäre wohl möglich, daß nicht ein Wasserstoffatom der Amidogruppe an der Anlagerung beteiligt ist; doch ist in Analogie mit den Kondensationsprodukten der Hydrazinsulfonate mit Aldehyden anzunehmen, daß die Anlagerung in der stark basisch wirkenden freien Amidogruppe des Hydrazinsulfonates stattfindet.

Wird der Versuch, wie oben beschrieben, ausgeführt, so scheidet sich das Kaliumsalz der Semikarbazidsulfonsäure, welches in kaltem Wasser nur wenig löslich ist, sogleich kristallinisch aus. Auf entsprechendem Wege wurde unter Verwendung von Bariumcyanat das semikarbazidsulfonsaure Barium erhalten:

$$(NH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NHSO_3)_2Ba \cdot 2\,H_2O.$$

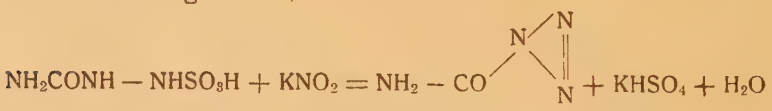
Die Salze der Semikarbazidsulfonsäure kristallisieren gut und sind ziemlich beständig. Sehr auffallend ist es, daß sie sogar erheblich stabiler sind als die Hydrazinosulfonate. Während diese schon beim kurzen Kochen mit verdünnten Säuren unter quantitativer Abspaltung von Schwefelsäure völlig zersetzt werden, beginnt bei den Semikarbazidsulfonaten die Abspaltung der Schwefelsäure erst beim anhaltenden Kochen

ihrer mineralsauren Lösung. Durch Zusatz von Nitrit zur heißen Lösung erfolgt die Abspaltung der Sulfogruppe momentan.

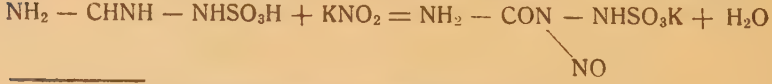
Es gelang mir, auch die freie Semikarbazidsulfonsäure NH_2-CO-NH-$NHSO_3H$ zu gewinnen, indem ich mit der berechneten Menge Schwefelsäure aus einer Lösung des Bariumsalzes alles Barium fällte, und das Filtrat im Vakuum einengte. Die freie Säure scheidet sich dann in glänzenden Kristallen aus, die sich äußerst leicht in Wasser und verdünntem Alkohol lösen. Die Semikarbazidsulfonsäure zeigt keinen ausgeprägten Schmelzpunkt, bei 183—185° tritt Zersetzung ein.

Während die Einwirkung von salpetriger Säure auf eine angesäuerte, heiße Lösung der Semikarbazidsulfonsäure eine völlige Spaltung dieser Verbindung herbeiführt, erschien es möglich, bei vorsichtig geleiteter Einwirkung der salpetrigen Säure, die Semikarbazidsulfonsäure in eine Nitrosoverbindung überzuführen.

Ich fügte zu diesem Zwecke die Semikarbazidsulfonsäure in kleinen Anteilen zu einer Lösung von Kaliumnitrit. Eine Gasentwicklung tritt hierbei nicht ein, jedoch wird auch unter diesen Versuchsbedingungen die Sulfogruppe als Schwefelsäure abgespalten und es resultiert als weiteres Reaktionsprodukt das Azid der Karbaminsäure[29] nach folgender Umsetzung:



Man kann nun dessen Entstehung in der Weise interpretieren, daß man annimmt, daß sich zunächst nach der Gleichung:



29. Thiele u. Stange, Ann. d. Chemie 283, S. 36.

die erwartete Nitrosoverbindung wirklich bildet, daß diese aber unter Bildung des dreigliedrigen Azidringes und Abspaltung der SO_3H-Gruppe als Kaliumbisulfat eben in das Azid der Karbaminsäure übergeht.

Wie Cyansäure verbinden sich auch Derivate der Isocyansäure mit den Salzen der Hydrazinosulfonsäure. So wurde durch Einwirkung des Phenylisocyanates auf Bariumhydrazinosulfonat das Phenylsemikarbazidsulfonsäure-Barium erhalten:

$$(C_6H_5\text{-}NH\text{-}CO\text{-}NH\text{-}NHSO_3)_2Ba.$$

In bezug auf Beständigkeit in wässeriger saurer Lösung gleicht das Bariumphenylsemikarbazidsulfonat den Salzen der Semikarbazidsulfonsäure, und ist erheblich beständiger, als das hydrazinsulfonsaure Barium.

Versuche, aus dem phenylsemikarbazidsulfonsauren Barium die freie Säure darzustellen, mißlangen. Es trat stets Zersetzung ein.

Wie Isocyanate wirken auch Senföle auf Hydrazinosulfonate ein. Die berechneten Mengen von Senfölen und hydrazinsulfonsauren Salzen wurden in wässeriger Lösung, der etwas Alkohol zum teilweisen Lösen der Senföle zugesetzt wird, etwa eine Viertelstunde am Rückflußkühler gekocht. In allen Fällen erhält man eine fast quantitative Ausbeute an Thiosemikarbazidsulfonaten. Wendet man Bariumhydrazinsulfonat an, so kristallisierten die Reaktionsprodukte direkt aus, während bei Anwendung des Kaliumsalzes leichter lösliche Produkte entstehen.

Es wurden dargestellt: das Aethylthiosemikarbazidsulfonsaure-Barium

$$(C_2H_5NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NHSO_3)_2Ba, 2\,H_2O$$

aus Aethylsenföl und Bariumhydrazinosulfonat; das methylthiosemikarbazidsulfonsaure Barium und

das methylthiosemikarbazidsulfonsaure Kalium

$$(CH_3NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NHSO_3)_2Ba, 2\,H_2O$$
$$CH_3\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NHSO_3K$$

aus Methylsenföl und dem entsprechenden Salz der Hydrazinosulfonsäure; dann das allythiosemikarbazidsulfonsaure Barium

$$(CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NHSO_3)_2Ba, 2\,H_2O$$

aus Allylsenföl und Bariumhydrazinosulfonat, und schließlich das phenylthiosemikarbazidsulfonsaure Barium und das phenylthiosemikarbazidsulfonsaure Kalium

$$(C_6H_5NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NHSO_3)_2Ba, 2\,H_2O$$
$$C_6H_5NH\text{-}CS\text{-}NH\text{-}NHSO_3K, H_2O$$

aus Phenylsenföl und den entsprechenden Hydrazinosulfonaten.

Die Thiosemikarbazidsulfonate sind bemerkenswert beständig. In wässeriger Lösung tritt erst nach langem Kochen Zersetzung unter Abspaltung der Sulfongruppe ein. In kalter saurer Lösung sind sie beständig, jedoch treten in der Wärme die Zersetzungsprodukte momentan auf; einige Tropfen einer Nitritlösung in salzsaurer Lösung bewirken schon in der Kälte vollkommene Spaltung.

Alle Versuche, aus den Bariumsalzen die freien Sulfosäuren darzustellen, scheiterten. Wohl erhielt man wässerige Lösungen derselben, aber beim Einengen, sowohl im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur als an der Luft, trat in allen Fällen vollkommene Zersetzung ein.

Es sei erwähnt, daß auch versucht wurde, Rhodanwasserstoff an Hydrazinsulfonate anzulagern. Es gelang dies aber weder, als man direkt eine wässerige Lösung von

Rhodanwasserstoff mit den Salzen zusammenbrachte, noch führte der bei der oben erwähnten Einwirkung von Kaliumcyanat auf Hydrazinsulfonsäure eingeschlagene Weg zum Ziele. Diese Säure schien auf Rhodanate ohne Wirkung zu sein, während sie, wie erwähnt wurde, mit Cyanaten lebhaft reagierte.

Meine weiteren Untersuchungen beschäftigten sich mit den Kondensationsprodukten der Hydrazinosulfonate mit Aldehyden, von denen bereits einige von Traube[30] und Vockerodt dargestellt worden waren.

Es mußte möglich sein, diese Kondensationsprodukte zu reduzieren, um so zu noch unbekannten Sulfonsäuren substituierter Hydrazine zu gelangen. Daß sich die Kondensationsprodukte von Hydrazin mit aromatischen Aldehyden zu Arylhydrazinen reduzieren lassen, ist seit längerer Zeit aus den Arbeiten von Curtius[31] bekannt.

Diese Reduktionen wurden meist mit Hilfe von Natriumamalgam ausgeführt und auch ich habe mich dieses Reduktionsmittels bedient. Als das in kaltem Wasser schwer lösliche Kondensationsprodukt des Bariumhydrazinosulfonates mit Bittermandelöl, das von W. Traube und Vockerodt beschriebene Bariumbenzylidenhydrazinosulfonat mit Wasser übergossen und zu der Mischung Natriumamalgam zugesetzt wurde, trat zunächst eine Umsetzung in dem Sinne ein, daß unter Bildung von Bariumamalgam das sogleich in Lösung gehende, leicht lösliche Natriumsalz der Benzylidenhydrazinosulfonsäure entstand. Auf dieses Salz wirkte dann erst das Natriumamalgam reduzierend ein, indem es unter Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in das Na-

30. Ber. d. d. chem. Ges. 47, S. 938.

31. Journ. pr. Chemie 39, S. 47 u. 160.
Ber. d. d. Ges. 33, S. 2459,

triumsalz der Benzylhydrazinosulfonsäure übergeführt wurde.

$$C_6H_5\text{-}CH=N\text{-}NHSO_3Na + 2\,H = C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}NHSO_3Na$$

Dampfte man die alkalische, nach der Reduktion resultierende Flüssigkeit ein, so kristallisierte das Natriumsalz der Arylhydrazinosulfonsäure, das sich durch gute Kristallisationsfähigkeit auszeichnet, aus.

Aus der Lösung der Natriumverbindung wurde die freie Arylhydrazinosulfonsäure $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}NHSO_3H$ durch Schwefelsäure kristallinisch gefällt. Sie ist eine in schönen glänzenden Schuppen ausfallende, in kalter mineralsaurer Lösung beständige, in heißem Wasser lösliche Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 171 ⁰ liegt.

Eine Vereinfachung der Darstellungsweise der Säure wurde dadurch erreicht, daß man direkt zu der von Natriumamalgam abfiltrierten Reaktionsflüssigkeit solange verdünnte Schwefelsäure setzte, bis keine nenenswerte Ausscheidung der freien Säure mehr erfolgte.

Eingehender untersucht wurde die Benzylhydrazinosulfonsäure; insbesondere wurde ihr Verhalten zu salpetriger Säure studiert. Fügt man zu einer Lösung von Kaliumnitrit die äquivalente Menge Benzylhydrazinosulfonsäure, so tritt keine Reaktion ein. Erst beim Erwärmen wirkten beide Verbindungen aufeinander ein und es entstand eine ziemlich beständige Nitrosoverbindung, die Benzylnitrosohydrazinosulfonsäure:

$$C_6N_5\text{--}CH_2\text{--}NH\text{—}NHSO_3 + KNO_2 = C_6H_5\text{—}CH_2\text{—}N\text{—}NHSO_3K + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \diagdown$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad NO$$

Es ist wohl sicher anzunehmen, daß die Nitrosogruppe neben das Alkyl tritt.

Während das Kaliumsalz der Benzylnitrosohydrazinosulfonsäure sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet, ist das

Natriumsalz spielend löslich. Beide Salze sind nicht eigentlich explosiv; erhitzt man sie trocken, so verbrennen sie lebhaft, ohne daß jedoch Detonation eintritt.

Sie Salze selbst können mit Wasser gekocht werden, ohne daß sie sich zersetzen. Fügt man indessen Salzsäure zu ihrer heißen Lösung, so bildet sich nach der Gleichung:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}\underset{NO}{N}-NH-SO_3K \quad (C_6H_5-CH_2-\underset{NH}{N}-NOSO_3K)$$

$$C_6H_5CH_2-N\begin{matrix}\diagup N\\ \| \\ \diagdown N\end{matrix} + KHSO_4.$$

das Benzylazid und Schwefelsäure.

Hervorzuheben ist, daß das Bariumsalz der Säure in Wasser nahezu unlöslich ist.

Die Salze der Benzylhydrazinosulfonsäure wurden weiterhin der Oxydation durch Quecksilberoxyd unterworfen. Es sollten auf diesem Wege Sulfonsäuren des Diazotoluols entstehen in Analogie der Versuchsresultate von E. Fischer[32], der durch Oxydation des Kaliumäthylhydrazinosulfonates das Kaliumsalz der Diazoäthansulfonsäure erhalten hatte. Die Reaktion verlief nun bei Anwendung des benzylhydrazinsulfonsauren Natriums in ganz anderem Sinne. Es trat wohl Oxydation ein und es resultierte eine um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung. Diese erwies sich aber als Benzylidenhydrazinosulfonat, indem sie durch Säuren glatt unter Abspaltung von Benzaldehyd zersetzt wurde. Wenn möglicherweise primär die erwartete Diazoverbindung entstanden war, so hatte sie sich durch Verschie-

---

32. Ann. d. Chemie 199, S. 301.
Ber. d. d. chem. Ges. 9, S. 111.

bung der doppelten Bindung in eine Benzylidenverbindung umgelagert:

$$C_6H_5CH_2\text{-}N{=}N\text{-}SO_3Na \text{ zu } C_6H_5CH{=}N\text{-}NHSO_3Na.$$

Die durch Oxydation des benzylhydrazinosulfonsauren Natriums mit Quecksilberoxyd entstandene Verbindung wurde auch direkt mit der durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Natriumhydrazinosulfonat erhaltenen Benzalverbindung verglichen, wobei sich ihre Identität ergab.

Weiterhin wurde das Kondensationsprodukt eines Ketons, des Azetophenons, mit Bariumhydrazinosulfonat dargestellt.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}NHSO_3)_2\,Ba,\ 2\,H_2O$$

Nach längerem Stehen eines wässerigen Gemisches von Bariumhydrazinosulfonat und Azetophenon kristallisierte das Kondensationsprodukt in reichlicher Menge in guten Kristallen aus.

Auch dieses Bariumsalz wird in wässeriger Lösung von Natriumamalgam verändert. Gleichfalls wirkt Quecksilberoxyd auf das bei der Reduktion resultierende Natriumsalz ein, jedoch wurden diese Vorgänge nicht weiter untersucht.

Zuletzt stellte ich weitere Kondensationsprodukte von Hydrazinosulfonaten mit einfachen aliphatischen Aldehyden dar.

Durch Einwirkung einer 40% Formaldehydlösung auf hydrazinosulfonsaures Barium, in Wasser gelöst, kam ich zum methylenhydrazinosulfonsauren Barium $(CH_2{=}N\text{-}NHSO_3)_2Ba, H_2O$ und ebenso aus Formaldehyd und Kaliumhydrazinosulfonat zum hygroskopischen Kaliumsalz $CH_2{=}N\text{-}NHSO_3K, H_2O$. Es ist vielleicht nicht ganz ausgeschlossen, daß in beiden Fällen polymere Produkte

auskristallisieren, ähnlich wie Pulvermacher[33] ein polymeres des Formaldazins aus Formaldehyd und Hydrazin erhielt.

Auch liefert Azetaldehyd mit Hydrazinosulfonaten Kondensationsprodukte. Während Hydrazin und Azetaldehyd in alkoholischer Lösung unter energischer Wärmeentwicklung aufeinander einwirken und zum Monosubstitutionsprodukte führen[34], reagierte Bariumhydrazinosulfonat in wässeriger Lösung mit Azetaldehyd naturgemäß weniger lebhaft; es war aber immerhin eine Erwärmung der Reaktionsflüssigkeit zu bemerken. Aus der im Vakuum bei 30° stark eingeengten Lösung kristallisierte in der Kälte das nicht hygroskopische Bariumäthylidenhydrazinosulfonat aus:

$$(CH_3 \cdot CH = N \cdot NHSO_3)_2Ba, 2\,H_2O.$$

Es lag nun nahe, die Operationen der Reduktion und Oxydation auch in der aliphatischen Reihe der Kondensationsprodukte zu studieren. Das Aethylhydrazinosulfonsaure-Kali wurde bereits von E. Fischer[35] dargestellt und von diesem gelangte er durch Oxydation mit gelbem Quecksilberoxyd zum Kaliumdiazoäthansulfonat. Zwar blieben Versuche, die Pulvermacher[36] anstellte, Formaldazin, welches er aus Formaldehyd und Hydrazinhydrad herstellte, mit Zinkstaub oder Natriumamalgam zu reduzieren, ohne Erfolg. Ebenso gelang es mir nicht, das Bariummethylhydrazinosulfonat, noch das Aethylidensalz mit Natriumamalgam zu reduzieren. Es trat in beiden Fällen nur Umwandlung der Barium- in die Natriumsalze ein, eine Reduk-

33. Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 2360.

34. Stollé, Ber. d. d. chem. Ges. 44, S. 1134.

35. Ann. d. Chemie 199, S. 301.
Ber. d. d. chem. Ges. 9. S. 111,

36. Ber. d. d. chem. Ges. 26, S. 2360.

tion fand dagegen nicht statt. Die aus dem Reaktionsgemisch isolierten Natriumsalze spalteten nämlich beim Kochen mit Mineralsäure Formaldehyd bezw. Azetaldehyd ab.

Die Kondensationsprodukte der Hydrazinosulfonate mit den Aldehyden der aliphatischen Reihe erwiesen sich also der Reduktion mit Natriumamalgam nicht zugängig. Die der aromatischen Aldehyde dagegen ließen sich leicht in die Arylhydrazinosulfonate überführen. Da die letzteren beim Kochen mit Mineralsäuren Schwefelsäure und das jeweilige Arylhydrazin abspalten, so können auf diesem Wege höchst wahrscheinlich bisher unbekannte Arylhydrazine in guter Ausbeute erhalten werden.

Experimenteller Teil

I. Darstellung des Ausgangsmaterials: der Hydrazinosulfonsäure und ihrer Salze.

Bariumhydrazinosulfonat.

$(NH_2 \cdot NHSO_3)_2Ba, 2\,H_2O$.

40 g Hydrazinhydrat werden zu einer Lösung von 20 g Ammoniumfluorsulfonat in etwa 40 ccm Wasser gegeben und das Gemisch 6—8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Durch den Kühler entwich hierbei das Ammoniak des angewendeten fluorsulfonsauren Salzes, so daß sich die Reaktion zwischen Hydrazinfluorsulfonat und Hydrazin abspielte.

Da die fluorsulfonsauren Salze in alkalischer Lösung Glas kaum angreifen, so kannten die Reaktionen in Gefäßen aus diesem Material ausgeführt werden.

Nach Ablauf der Reaktion wurde der Flüssigkeit ein Ueberschuß von Baryt zugesetzt, um die bei der Reaktion entstandene Flußsäure und die durch Nebenreaktionen aus dem Fluorsulfonat gebildete Schwefelsäure aus der Lösung zu entfernen. Die von den ausfallenden, schwer löslichen Bariumsalzen getrennte Flüssigkeit wurde sogleich eingedampft und wiederholt mit absolutem Alkohol behandelt, um das im Reaktionsgemisch noch vorhandene freie Hydrazin zu entfernen.

Die Entfernung des nicht in Reaktion gegangenen Hydrazins aus dem Eindampfungs-Rückstand mit Hilfe von absolutem Alkohol gelingt sehr viel leichter und schneller, als wenn versucht wird, die Flüssigkeit durch Eindampfen im Vakuum von der auch im Vakuum nur langsam sich verflüchtigenden Base zu befreien.

Darauf nahm man den Rückstand mit Wasser auf, fällte durch Kohlensäure das nicht in Salzform vorhandene Barium aus und dampfte das Filtrat vom Bariumkarbonat vollständig ein. Der Rückstand erwies sich nun als fast reines Bariumhydrazinosulfonat, das man völlig reinigen kann, indem man es aus wässeriger Lösung durch Zusatz von alsolutem Alkohol fällt.

Die Ausbeute beträgt 30 g Bariumsalz bei Anwendung von 40 g Hydrazinhydrat.

Das so gewonnene Salz zeigte bei der Analyse den richtigen Barium- und Wassergehalt.

210 mg Subst. 124,9 mg $BaSO_4$.

Für $(N_2H_3SO_3)_2Ba, 2H_2O$

Ber.: Ba 34,73; H_2O 9,11.

Gef.: Ba 35,01; H_2O 9,01.

Zur Wasserbestimmung wurde das Bariumsalz im Vakuumtrockenapparat bei 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt; es spaltet dabei sein Kristallwasser ab, bleibt im übrigen aber unzersetzt.

Darstellung des Kaliumhydrazinosulfonates.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes der Hydrazinosulfonsäure wurden 25 g Hydrazinhydrat und 20 g Kaliumfluorsulfonat in ca. 25 ccm Wasser gelöst. Diese Mischung wurde dann, wie bei der obigen Darstellungsweise des Bariumsalzes, rund 6—8 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Danach wurde die Reaktionsflüssigkeit, um die

entstandene Flußsäure und die durch Nebenreaktionen sich bildende Schwefelsäure zu entfernen, mit Baryt versetzt. Die von den ausfallenden Verbindungen befreite Lösung wurde nun alsbald im Vakuum fast bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgezogen, um das noch in der Lösung sich befindende Hydrazin zu entfernen.

Der verbleibende Rückstand wurde nun mit Wasser aufgenommen und alles Barium mit Ammoniumkarbonat gefällt. Schließlich dampfte man das Filtrat vom Bariumkarbonat auf dem Wasserbade ein. Der aus fast reinem Kaliumhydrazinosulfonat bestehende Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und auf Zusatz von absolutem Alkohol nunmehr reines Kaliumhydrazinosulfonat gefällt.

Aus 25 g Hydrazinhydrat erhielt ich durchschnittlich 15 g Kaliumhydrazinosulfonat.

Die vorstehend gegebenen Methoden zur Darstellung von Hydrazinsulfonaten wurden noch weiter vereinfacht, indem man ihre Gewinnung mit der der Fluorsulfonate verband in der Weise, daß die letzteren nicht mehr in reinem kristallisiertem Zustande, sondern nur in Lösung dargestellt zu werden brauchten, was eine erhebliche Zeitersparnis bedeutet.

Ich verfuhr folgendermaßen:

Es wurden zunächst zur Gewinnung des Fluorsulfonates 60 g (70%) rauchende Schwefelsäure in einem Eisenzylinder unter guter Kühlung und stetem Umrühren mit 14 g Ammoniumfluorid versetzt. Dann wurden zum Gemisch bei 100° nochmals 26 g Fluorid zugegeben, und das ganze mehrere Stunden auf einer Temperatur von 200° belassen. Nach dem Erkalten wurde die feste Masse zerkleinert und mit 30 g in Wasser gelöschtem Kalke und 200 ccm Wasser geschüttelt, die Flüssigkeit filtriert und die geringe Menge des in Lösung gegangenen Kalziumhydroxyds durch Am-

moniumkarbonat gefällt. Das Filtrat, welches nur Ammoniumfluorsulfonat enthält, wurde im Vakuum bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und zu dieser Lösung, die theoretisch 45 g Ammoniumfluorsulfonat enthalten sollte, ebendieselbe Menge Hydrazinhydrat gegeben. Das Gemisch wurde nun 6—8 Stunden am Rückflußkühler gekocht und schließlich genau so auf Hydrazinosulfonsaures-Barium verarbeitet, wie oben angegeben. Die Ausbeute an Bariumsalz beträgt 50 g, statt der berechneten 80 g.

Trotz der hinter der Berechnung stark zurückbleibenden Ausbeute an Hydrazinosulfonat zog ich es vor, nach dieser Methode zu arbeiten, da die Gewinnung des kristallisierten Ammoniumfluorsulfonates aus einer Lösung eine zeitraubende, heikle Operation ist.

Durch doppelte Umsetzung des Bariumsalzes mit Alkalisulfaten erhält man die Alkalisalze der Hydrazinosulfonsäure; wie es schon genauer von W. Traube und Vockerodt beschrieben wurde.

II. Darstellung neuer substituierter Hydrazinosulfonate.

1. Semikarbazidsulfonsäure und ihre Salze.

$NH_2 - CO - NH - NHSO_3H$.

Zwecks Darstellung des semikarbazidsulfonsaurem Kaliums wurden 1,6 g Kaliumcyanat in sehr wenig Wasser gelöst und dazu unter stetem Umrühren 2,2 g Hydrazinosulfonsäure gegeben. Unter Entwicklung einer geringen Menge Cyansäure kristallisierte sehr bald das Kaliumsalz in guten Kristallen aus, die abfiltriert, in heißem Wasser gelöst und mit absolutem Alkohol in der Kälte wieder gefällt wurden.

Die Ausbeute betrug 60% der Theorie.

Analysenresultate:

122,7 mg Subst. 21,6 ccm N (765 mm u. 24°).
193 mg Subst. 77,9 mg K_2SO_4.
211,2 mg Subst. 233,7 mg $BaSO_4$.

Für $NH_2CONH-NHSO_3K$

Ber.: N 19,9; S 15,16; K 18,46.
Gef.: N 20,36; S 15,2; K 18,12.

Zur Gewinnung des semikarbazidsulfonsauren Bariums wurden 2 g Bariumcyanat, welches frisch dargestellt worden war, genau wie bei der Herstellung des Kalisalzes mit 2 g Hydrazinosulfonsäure zur Reaktion gebracht. Nach kurzem Stehen schieden sich in reichlichster Menge schöne Kristalle aus, die sich für die Analyse bequem durch Umkristallisieren aus wenig Wasser reinigen ließen.

Analysen:

Beim Kochen einer salzsauren Lösung ergaben 311,8 mg Substanz 151,1 mg $BaSO_4$; im Filtrat wurden nochmals durch Zusatz von Bariumchlorid 151,3 mg $BaSO_4$ gefällt.

Für $(NH_2-CO-NH-NHSO_3)_2Ba + 2H_2O$

Ber.: S 13,29; Ba 28,48.
Gef.: S 13,31; Ba 28,53.

Barium und Schwefel konnten in einer Portion bestimmt werden, weil das Bariumsalz die Eigenschaft hat, in heißer, salzsaurer Lösung alles Barium und die Hälfte des Schwefels als Bariumsulfat abzugeben, so daß das Filtrat vom Bariumsulfat auf Zusatz von Bariumchlorid nochmals eine gleiche Menge Bariumsulfat abscheidet.

Die freie Semikarbazidsulfonsäure wurde folgendermaßen hergestellt: 3 g Bariumsalz wurden mit der berechneten Menge 2/1 Normal-Schwefelsäure (6 ccm) versetzt, das ausgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert und das Filtrat im Vakuum völlig eingedampft. Wegen der äußerst leichten Löslichkeit in Wasser und gewöhnlichem Alkohol

wurde die freie Säure erst bei völligem Eindampfen erhalten. Sie wurde durch Lösen in wenig Wasser und teilweise freiwillige Verdunstung gereinigt. Sie zeigt keinen charakteristischen Schmelzpunkt. Zwischen 183—186° tritt Zersetzung ein.

Analysen:

177,5 mg Subst. 42,2 ccm N (745 mm und 16°).
83,5 mg Subst. 128,0 mg $BaSO_4$.
Für $NH_2 - CO - NH - NHSO_3H$
Ber.: N 27,1; S 20,70.
Gef.: N 27,27; S 21,04.

Phenylsemikarbazidsulfonsaures Barium.
$(C_6H_5NH - CO - NH - NHSO_3)_2Ba$.

2 g Phenylisocyanat wurden allmählich zu einer Lösung von 3,2 g Bariumhydrazinosulfonat gegeben. Nach längerem Schütteln verschwand der Geruch des Isocyanates und der Kolbeninhalt erstarrte. Die an der Saugpumpe abfiltrierten gelblichen Kristalle wurden zur Entfernung des durch Nebenreaktion aus dem Phenylisocyanat entstandenen Diphenylharnstoffs mit heißem alsolutem Alkohol ausgezogen. Zurück blieb dann fast reines phenylsemikarbazidsulfonsaures Barium, eine in warmem Wasser leicht lösliche Verbindung, die in der Kälte in schönen Kristallen quantitativ wieder herauskommt.

Analysen:

Die Barium- und Schwefelbestimmung wurden in einer Portion gemacht wie beim Bariumsemikarbazidsulfonat.

220 mg Subst. 227,5 mg CO_2 und 56,3 mg H_2O.
212,8 mg Subst. 25,8 ccm N (760 mm (korr.) 18°).
143,4 mg Subst. 55,6 mg $BaSO_4$; 55,4 mg $BaSO_4$ als Nachfällung.

Für $(C_6H_5NH \cdot CO \cdot NH \cdot NHSO_3)_2Ba$
Ber.: C 28,13; H 2,78; N 14,05; S 10,72; Ba 23,0.
Gef.: C 28,20; H 2,86; N 13,93; S 10,63; Ba 22,83.

2. Kondensationsprodukte aus Hydrazinsulfonaten mit Senfölen.

Methylthiosemikarbazidsulfonsaures Barium.

$(CH_3 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NHSO_3)_2Ba; 2H_2O.$

Um das Bariummethylthiosemikarbazidsulfonat zu gegewinnen, wurden 2 g hydrazinosulfonsaures Barium in wässeriger Lösung mit 1 g Methylsenföl und einigen Kubikzentimetern Alkohol bis zum Schmelzen des Senföls erhitzt und gut durchgeschüttelt. Bald schied sich ein aus schönen Nadeln bestehender Kristallbrei ab, die aus fast reinem Bariumsalz der Methylthiosemikarbazidsulfonsäure bestanden. Es wurde für die Analyse aus heißem Wasser umkristallisiert, auf Ton gebracht und lufttrocken analysiert. Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz im Bombenrohr mit Salpetersäure erhitzt. Die Kristallwasserbestimmung wurde so ausgeführt, daß die Substanz im Vakuumapparat bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Hierbei gab das Salz sein Kristallwasser ab, blieb sonst aber unzersetzt.

Analysen:

141,5 mg Subst. 19,2 ccm N (742 mm (korr.) u. 16°).
81,9 mg Subst. 35,1 mg $BaSO_4$.
201,4 mg Subst. 345,6 mg $BaSO_4$.
Für $(CH_3NHCS \cdot NH \cdot NHSO_3)_2Ba, 2H_2O$
Ber.: N 15,4; S 23,66; Ba 25,3; H_2O 6,65.
Gef.: N 15,5; S 23,55; Ba 25,4; H_2O 6,50.

Aethylthiosemikarbazidsulfonsaures Barium.
$(C_2H_5 - NH - CS - NH - NHSO_3)_2Ba + 2H_2O$.

Zur Darstellung des äthylthiosemikarbazidsulfonsauren Bariums wurden 4 g Bariumhydrazinosulfonat mit 1,7 g Aethylsenföl in Wasser vermischt und das Ganze unter Zusatz von etwas Alkohol, um das Senföl zu lösen, längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Sehr bald kristallisierte schon in der Wärme das Bariumsalz aus in schönen Kristallen, die in der Kälte abfiltriert und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser analysenrein erhalten wurden.

Analysen:

170 mg Subst. 78,0 mg CO_2 und 53,3 mg H_2O.
88,1 mg Subst. 11,2 ccm N (756 mm (korr.) u. 16°).
136,5 mg Subst. 224,5 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung).
182,6 mg Subst. 75,1 mg BaSO (Ba-Bestimmung).

Für $(C_2H_5 - NHCS - NH - NHSO_3)_2Ba, 2H_2O$.

Ber.: C 12,64; H 3,51; N 14,75; S 22,48; Ba 24,13; H_2O 6,18.
Gef.: C 12,52; H 3,51; N 14,67; S 22,58; Ba 24,21; H_2O 5,92.

Bei der Kristallwasserbestimmung genügte eine Temperatur von 100° im Vakuumapparat, um 6,3 mg Wasser statt 6,57 mg, wie sich für 2 Mol Kristallwasser berechnete, aus 106,4 mg Bariumsalz herauszuziehen, entsprechend 5,92 statt 6,18%. Zersetzung trat nicht ein, das Salz löste sich wieder klar in warmem Wasser auf. Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius im Bombenrohr mit Salpetersäure vorgenommen.

Allylthiosemikarbazidsulfonsaures Barium.
$(CH_2 = CH - CH_2 - NH - CS - NH - NHSO_3)_2Ba, 2H_2O$.

Allylthiosemikarbazidsulfonsaures Barium wurde erhal-

ten, als eine wässerige Lösung von 4 g Bariumhydrazinosulfonat und 2 g Allylsenföl und etwas Alkohol etwa ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht wurde. Schon in der Hitze schieden sich Kristalle des schwer löslichen Salzes aus der Flüssigkeit ab. Beim Erkalten erstarrte der Inhalt des Kolbens zu einem Brei von Nadeln. Diese wurden abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert. Da die Kristallisation aus einer konzentrierten heißen Lösung sehr schnell wieder eintritt, so konnte die Lösung nur durch einen Dampftrichter ohne Ansatzrohr filtriert werden. Das Salz ist merkwürdig beständig. Erst nach längerem Kochen einer salzsauren Lösung scheidet sich Bariumsulfat aus, durch einige Tropfen einer Nitritlösung wird die Zersetzung beschleunigt.

Analysen:

250,3 mg Subst. 150 mg CO_2 und 76,9 mg H_2O.
152,9 mg Subst. 19 ccm N (754 mm (korr.) und 17°).
96,4 mg Subst. (im Schießrohr mit Salpetersäure) 153,2 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung).
196,7 mg Subst. 77,1 mg $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung).

Für $(C_3H_5 \cdot NHCS \cdot NH \cdot NHSO_3)_2Ba$, $2H_2O$
Ber.: C 16,18; H 3,37; N 14,16; S 21,57; Ba 23,17.
Gef.: C 16,35; H 3,4; N 14,23; S 21,82; Ba 23,07.

Phenylthiosemikarbazidsulfonsaures Barium.

$(C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NHSO_3)_2Ba$.

3 g hydrazinosulfonsaures Barium wurden in wässeriger Lösung mit 2 g Phenylsenföl solange am Rückflußkühler gekocht, bis der Geruch des Senföles verschwunden war, was nach 3—4stündigem Kochen der Fall war. Beim Erkalten erstarrte der Kolbeninhalt zu einem Brei von Bariumphenylthiokarbazidsulfonat. Das Salz läßt sich aus heißem Wasser

gut umkristallisieren. Es löst sich in der Kälte, ohne Zersetzung zu erleiden, in verdünter Salzsäure, beim Erwärmen der Lösung jedoch tritt alsbald Abscheidung von Bariumsulfat ein.

Analysen:

110,2 mg Subst. 108,4 mg CO_2 und 23,9 mg H_2O.
98,2 mg Subst. 11,2 ccm N (bei 763 mm und 15°).
139,7 mg Subst. 50,9 mg $BaSO_4$.
Für $(C_6H_5NHCS-NH-NHSO_3)_2Ba$
Ber.: C 26,70; H 2,5; N 13,33; Ba 21,78.
Gef.: C 26,83; H 2,43; N 13,32; Ba 21,45.

Zur Gewinnung des phenylthiosemikarbazidsulfonsauren Kaliums wurden 1 g hydrazinosulfonsaures Kali in sehr wenig Wasser gelöst, dazu 0,9 g Senföl gegeben und das Gemisch am Rückflußkühler gekocht, bis nach etwa 4 Stunden der Geruch des Senföles fast völlig verschwunden war. Auch das Kaliumsalz ist schwer löslich und schied sich beim Erkalten des Reaktionsgemisches zum größten Teile kristallinisch ab. Der Rest des Salzes wurde durch Einengen der von den Kristallen getrennten Mutterlauge erhalten. Es ist auch in Methylalkohol in der Wärme leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten in wunderschönen, gespinstartigen, glänzenden Nadeln aus.

Analysen:

150 mg Subst. 154,2 mg CO_2 und 45,7 mg H_2O.
155,2 mg Subst. 18,8 ccm N bei 760 mm und 19°.
229 mg Subst. (im Schießrohr oxyd.) 351,4 mg $BaSO_4$.
96,6 mg Subst. 27,3 mg K_2SO_4.
Für $C_6H_5NHCS-NH-NHSO_3K, H_2O$
Ber.: C 27,53; H 3,3; N 13,89; S 21,07; K 12,9; H_2O 5,94.
Gef.: C 28,09; H 3,4; N 13,86; S 21,12; K 12,7; H_2O 5,86.

Das Kristallwasser entweicht bei 110° im Vakuumapparat ohne daß sonst Zersetzung eintritt.

3. Kondensationsprodukte von Hydrazinosulfonaten mit Aldehyden.

a) Aromatische Aldehyde: Reduktion der Kondensationsprodukte.

Benzylhydrazinosulfonsäure.

$C_6H_5CH_2 - NH - NHSO_3H$.

Zur Darstellung des benzylhydrazinosulfonsauren Natriums wurden 3 g benzalhydrazinosulfonsaures Barium, welches aus Benzaldehyd und Bariumhydrazinosulfonat hergestellt war, in einer Stöpselflasche mit 30 ccm Wasser übergossen und dazu in mehreren Portionen 45 g 2% Natriumamalgam gegeben und das ganze kräftig geschüttelt. Das schwer lösliche Benzalhydrazon verschwand bald, indem es in das Natriumsalz überging, während gleichzeitig Bariumamalgam sich bildete. Fast alles Amalgam wurde bei der darauf folgenden eigentlichen Reduktion verbraucht, ohne daß nennenswerte Mengen Wasserstoff entwichen. Die fast klare, über dem Quecksilber stehende Lösung wurde filtriert und schnell auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde dann durch Aufstreichen auf Ton völlig getrocknet. Die trockenen Kristalle wurden darauf wieder in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung filtriert und durch Zusatz von Alkohol reines benzylhydrazinosulfonsaures Natrium ausgeschieden. Durch nochmaliges Ausfällen aus wenig Wasser durch Hinzufügung absol. Alkohols erhielt man schließlich das Natriumsalz in analysenreinem Zustande.

Analysen:

207 mg Subst. 266 mg CO_2 und 84,8 mg H_2O.
68,1 mg Subst. 6,9 ccm N bei 754 mm und 17°.
115,7 mg Subst. 108,0 mg $BaSO_4$.
55,0 mg Subst. 16,1 mg Na_2SO_4.

Für $C_6H_5CH_2 - NH - NHSO_3Na + H_2O$
Ber.: C 34,7; H 4,46; N 11,57; S 13,22; Na 9,50.
Gef.: C 35,0; H 4,58; N 11,61; S 12,82; Na 9,49.

Zur Bestimmung des Kristallwassers wurde die Substanz im Vakuum bei 80° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Bei Anwendung von 70,2 mg Substanz entwichen 5,4 mg Wasser, was einem Prozentgehalt von 7,68% Wasser entspricht. Für ein Molekül Kristallwasser berechneten sich 7,44%.

Beim Kochen des benzylhydrazinosulfonsauren Natriums mit verdünnter Schwefelsäure tritt kein Geruch nach Benzaldehyd auf, während das zu seiner Gewinnung benutzte Benzalhydrazinosulfat bei der gleichen Behandlung sogleich Benzaldehyd quantitativ abscheidet. In alkalischer Lösung zersetzt sich das Benzylsalz auch beim Kochen nicht, während es beim Kochen mit Säuren in Schwefelsäure und Benzalhydrazin zerfällt.

Fügte man zu einer konzentrierten Lösung des Natriumsalzes einen nicht allzu großen Ueberschuß von verdünter Schwefelsäure, so fiel die freie Benzylhydrazinosulfonsäure in dichten, schuppigen Kristallen aus. Diese wurden abfiltriert, getrocknet und durch Umkristallisieren aus wenig heißem Wasser von dem anhaftenden Natriumsulfat getrennt. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 171°.

Es hat sich gezeigt, daß man zur Darstellung der Verbindung nicht erst ihr Natriumsalz darzustellen braucht, man kann sie vielmehr direkt durch Mineralsäuren aus der Lösung

ausfällen, die man bei der Reduktion des Benzalhydrazinosulfonates mit Natriumamalgam erhält. Die Ausbeute erreicht so beinahe den theoretisch möglichen Wert.

Analysen:

134,8 mg Subst. 61 mg H_2O und 203 mg CO_2.
108,5 mg Subst. 126,1 mg $BaSO_4$.
Für $C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot NHSO_3H$
Ber.: C 41,58; H 4,95; S 15,84.
Gef.: C 41,22; H 5,05; S 15,95.

Benzylnitrosohydrazinosulfonsaure Salze.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NH \cdot SO_3M$$

Beim Zugeben von 1,5 g Benzylhydrazinosulfonsäure in kleinen Portionen zu einer kalten wässerigen Lösung von 0,7 g Kaliumnitrit erfolgte keine Veränderung. Erst beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade ging die Säure in Lösung, und alsbald fing das Nitrosoderivat an, sich kristallinisch abzuscheiden. Gasentwicklung war hierbei nicht zu bemerken. Das so erhaltene Rohprodukt wurde aus wenig heißem Wasser umkristallisiert, wobei reines benzylnitrosohydrazinosulfonsaures Kali in schönen glänzenden Nadeln erhalten wurde. (Ausbeute 1,2 g.) Der Nitrosokörper ist in neutraler Lösung beständig, in saurer Lösung jedoch, zumal in der Wärme, tritt augenblicklich Zersetzung ein unter Ausscheidung des stechend riechenden, öligen Benzylazids.

Analysen:

183,4 mg Subst. 208,7 mg CO_2 und 50 mg H_2O.
76,8 mg Subst. 10,4 ccm N bei 768 mm und 18°.
71,8 mg Subst. 62,9 mg $BaSO_4$.
70,3 mg Subst. 22,6 mg K_2SO_4.

Für $C_6H_5CH_2-N(NO)-NHSO_3K$

Ber.: C 31,23; H 2,98; N 15,62; S 11,98; K 14,50.
Gef.: C 31,03; H 3,05; N 15,73; S 12,03; K 14,44.

In analoger Weise wie das Kaliumbenzylhydrazinosulfonat konnte unter Anwendung von Natriumnitrit das Natriumsalz gewonnen werden. Es unterschied sich vom Kaliumsalz durch seine sehr viel größere Löslichkeit in Wasser.

Auch das Bariumsalz der Benzylnitrosohydrazinosulfonsäure wurde dargestellt.

$$(C_6H_5CH_2-N(NO)-NHSO_3)_2Ba,\ 2\,H_2O$$

1 g Bariumnitrit wurde in Wasser gelöst und dazu 1,6 g Benzylhydrazinosulfonsäure in wässeriger Lösung hinzugegeben. Durch gelindes Erwärmen wurde die Reaktion eingeleitet, und alsbald kristallisierte das Bariumsalz in schönen, weißen Kristallen aus, die sowohl in kaltem Wasser als auch in warmem fast unlöslich sich erwiesen. Analysenrein konnte das Bariumsalz auf diesem Wege nicht erhalten werden, wohl aber gelangte man durch doppelte Umsetzung des Kaliumsalzes mit Bariumchlorid zur völlig reinen Bariumverbindung. Wenn man zu einer nicht zu konzentrierten Lösung des Kaliumbenzylhydrazinosulfonates tropfenweise Bariumchloridlösung gibt, so scheidet sich das Bariumsalz sofort als ein zu Boden fallender Niederschlag ab, so daß man leicht den Endpunkt der Umsetzung beobachten kann. Durch wiederholtes Auswaschen der abfiltrierten Kristalle mit warmem Wasser wurde das anhaftende Kaliumchlorid entfernt und das so gereinigte Bariumsalz der Benzylnitrosohydrazinosulfonsäure ergab, nachdem es

auf Ton an der Luft getrocknet worden war, folgende Analysenresultate:

180,4 mg Subst. 20,3 ccm N bei 760 mm und 18°.
195,3 mg Subst. 140,9 mg $BaSO_4$ (S-Bestimmung).
210,0 mg Subst. 76,1 mg $BaSO_4$ (Ba-Bestimmung).

Für $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot NHSO_3)_2Ba, 2H_2O$

Ber.: N 13,27; S 10,11; Ba 21,64.
Gef.: N 13,03; S 9,91; Ba 21,32.

In trockenem Zustande ist das Bariumsalz sehr unbeständig. Schon nach zweistündigem Stehen auf Ton tritt lebhafte Gelbfärbung und der intensive Geruch nach Benzylazid ein.

Oxydation des benzylhydrazinosulfonsauren Natriums zu benzalhydrazinosulfonsaurem Natrium.

$C_6H_5 \cdot CH = N \cdot NHSO_3Na, H_2O.$

1 g benzylhydrazinosulfonsaures Natrium wurde in Wasser gelöst und dazu ein Ueberschuß von frisch gefälltem gelbem Quecksilberoxyd gesetzt, nämlich 2 g. Es trat sehr schnell Oxydation unter Schwarzwerden des Quecksilberoxyds ein. Nach sofortigem Filtrieren wurde das in Lösung gebliebene Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibenden Kristalle wurden aus heißem Wasser umkristallisiert. Sie erwiesen sich, wie in der Einleitung schon erwähnt, nicht als der erwartete Diazokörper. Sie verbrannten lebhaft ohne Explosionserscheinungen und spalteten beim Kochen mit Säuren Benzaldehyd ab und waren als Natrium-benzaldehydrazinosulfonat anzusprechen. Ihre Identität mit diesem Salze wurde dadurch erwiesen, daß

man dieses selbst aus Benzaldehyd und hydrazinosulfonsaurem Natrium herstellte. Dazu wurden 2,2 g Benzaldehyd in eine wässerige Lösung von 2,7 g Natriumhydrazinosulfonat unter beständigem Schütteln eingetragen, wobei es sich allmählich löste. Das alsbald sich ausscheidende benzalhydrazinosulfonsaure Natrium wurde durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt und zeigte dieselben Eigenschaften und namentlich dieselben Kristallformen wie das durch Oxydation des benzylhydrazinosulfonsauren Natriums gewonnene Salz. Die Kristalle stellten in beiden Fällen gut entwickelte ineinander geschobene Rhomboeder dar. Die Analysen ergaben bei beiden Salzen zudem dieselben Zahlen, indem beide Salze einen Gehalt von einem Mol Kristallwasser aufwiesen.

Analysen:

I. Das direkt hergestellte Hydrazon ergab:

141 mg Subst. 14,5 ccm N bei 766 mm und 20°.

148,2 mg Subst. 145,2 mg $BaSO_4$.

120,2 mg Subst. 35,7 mg Na_2SO_4.

II. Das durch Oxydation erhaltene Natriumsalz zeitigte folgende Resultate:

138,4 mg Subst. 14,4 ccm N bei 762 mm und 22°.

160,6 mg Subst. 153,8 mg $BaSO_4$.

132,6 mg Subst. 38,8 ccm Na_2SO_4.

Für $C_6H_5CH=N-NHSO_3Na, H_2O$

Ber.: N 11,67; S 13,32; Na 9,58.

Gef. I.: N 11,80; S 13,48; Na 9,63.

Gef. II.: N 11,76; S 13,15; Na 9,49.

Kondensationsprodukt aus Acethophenon und Bariumhydrazinosulfonat.

$(C_6H_5CH_3-C=N-NHSO_3)_2Ba + 2H_2O$.

Das Kondensationsprodukt aus Acetophenon und Ba-

riumhydrazinosulfonat wurde folgendermaßen erhalten: 2,5 g Acetophenon wurden mit 4 g Bariumhydrazinosulfonat in wässeriger Lösung zusammengebracht. Nach Verlauf von 4—6 Stunden unter öfterem Umschütteln durchsetzte sich die Flüssigkeit mit weißen Kristallen, die aus heißem Wasser unzersetzt umkristallisiert werden konnten. Vervollständigt wird ihre Ausscheidung durch gute Kühlung und Zugabe von Alkohol. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6 g.

Analysen:

107,0 mg Subst. 126,7 mg CO_2 und 36,7 mg H_2O.
91,2 mg Subst. 7,5 ccm N (760 mm und 22°).
66,6 mg Subst. 25,9 mg $BaSO_4$.
Für $(C_6H_5CH_3)C=N-NHSO_3)Ba + 2H_2O$.
Ber.: C 32,26; H 3,81; N 9,35; Ba 22,87.
Gef.: C 32,28; H 3,67; N 9,27; Ba 22,89.

b) Aliphatische Aldehyde.

Methylenhydrazinosulfonsaures Barium.
$/(CH_2=N-NHSO_3)_2Ba, 2H_2O/n$.

Zur Darstellung des Bariummethylenhydrazinosulfonates wurden 0,9 g 40% gewöhnliche Formaldehydlösung zu einer wässerigen Lösung von 3 g Bariumhydrazinosulfonat gegeben. Nach längerem Schütteln verschwand der Geruch nach Formaldehyd. Auf Zusatz von absol. Alkohol oder bei freiwilliger Verdunstung des Reaktionsgemisches erhielt man das Methylenhydrazinosulfonat in platten Kristallen, die schwer wieder mit Wasser in Lösung zu bringen waren; wenn aber gelöst, nur durch freiwillige Verdunstung oder Fällen mit Alkohol wieder abgeschieden werden konnten.

Beim Erwärmen des Hydrazons in mineralsaurer Lösung tritt sehr schnell Zersetzung unter Gelbfärbung, Bariumsulfatfällung und Formaldehydentwicklung ein.

Analysen:

320,2 mg Subst. 70,5 mg CO_2 und 71,6 mg H_2O.
156,0 mg Subst. 18,1 ccm N (765 mm und 24°).
227,1 mg Subst. 127 mg $BaSO_4$ und als Nachfällung mit $BaCl_2$ im Filtrat 122,3 mg $BaSO_4$.

Für $(CH_2{=}N\text{-}NHSO_3)_2Ba, 2H_2O$
Ber.: C 5,86; H 2,37; N 13,35; S 14,95; Ba 32,7; H_2O 8,59.
Gef.: C 6,00; H 2,00; N 13,06; S 15,15; Ba 32,9; H_2O 8,18.

Die Kristallwasserbestimmung wurde durch Erhitzen auf 80° im Vakuumapparat ausgeführt und ergab einen Gehalt von 2 Mol. Kristallwasser.

Aus Formaldehydlösung und konzentrierter wässeriger Lösung von Kaliumhydrazinosulfonat wurde durch Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuumexsikkator das hygroskopische Kaliumsalz in schönen Würfeln erhalten.

Als zu einer Lösung von 1,1 g Bariumsalz in Wasser 25 g 2% Natriumamalgam gegeben wurde, trat lediglich Umwandlung des Barium- ins Natriumsalz ein und keine Reduktion des letzteren. Aus der vom Amalgam getrennten Flüssigkeit konnte das Salz nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit der schwachen Essigsäure durch Fällen mit absolutem Alkohol erhalten werden. Das nicht hygroskopische Natriumsalz spaltet beim Kochen mit Mineralsäuren Formaldehyd ab unter gleichzeitiger Gelbfärbung.

Analysen:

123,5 mg Subst. 175,5 mg $BaSO_4$.
115,2 mg Subst. 49,1 mg Na_2SO_4.

Für $CH_2{=}N\text{-}NHSO_3Na + H_2O$
Ber.: S 19,51; Na 14,0.
Gef.: S 19,29; Na 13,81.

Aethylidenhydrazinosulfonsaures Barium.

$(CH_3 \cdot CH = N \cdot NHSO_3)_2Ba + 2\,H_2O$.

Nach einstündigem Stehen eines wässerigen Gemisches von 3 g Bariumhydrazinosulfonat und einem Ueberschuß von 90% Azetaldehydlösung (1 g) wurde die Mischung im Vakuum bei 30° bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und das äthylidenhydrazinosulfonsaure Barium mit absolutem Alkohol gefällt. Die Kristalle wurden mehrere Male mit heißem Alkohol ausgewaschen, um Azetaldehyd zu entfernen, schließlich in wenig Wasser gelöst und aus der Lösung mit Alkohol wieder ausgefällt.

Das so gewonnene Bariumsalz ist in alkalischer Lösung beständig, zerfällt in mineralsaurer Lösung aber leicht unter Abscheidung von Bariumsulfat und Azetaldehyd.

Analysen:

200 mg Subst. 76,3 mg CO_2 und 59,3 mg H_2O.
134,2 mg Subst. 14,35 ccm N (bei 22° und 767 mm).
133,6 mg Subst. 69,6 mg $BaSO_4$ und 68,7 mg Nachfällung mit $BaCl_2$ im Filtrat.

Für $(CH_3 \cdot CH = N \cdot NHSO_3)_2Ba + 2\,H_2O$

Ber.: C 10,74; H 3,13; N 12,56; S 14,32; Ba 30,60; H_2O 7,88.
Gef.: C 10,42; H 3,31; N 12,34; S 14,22; Ba 30,66; H_2O 7,84.

Der Versuch, 1 g Bariumäthylidenhydrazinosulfonat in wässeriger Lösung mit 30 g 2% Natriumamalgam zu reduzieren, mißlang. Es trat lediglich Umwandlung ins Natriumsalz ein, welches aus dem mit Kohlensäure neutralisierten und auf dem Wasserbade eingedampften Filtrat vom Amalgam durch Behandlung mit Methylalkohol gewonnen werden konnte.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Institut der Universität Berlin in der Zeit vom September 1916 bis November 1917 ausgeführt.

Herr Professor Dr. Wilh. Traube, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, hat mich bei ihrer Ausführung auf das Liebenswürdigste beraten. Es ist mir deshalb eine angenehme Pflicht, ihm, unter dessen Leitung ich die Arbeit vollendete, auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Auch Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Prof. Dr. Emil Fischer möchte ich an dieser Stelle für das mir erwiesene Wohlwollen aufrichtig danken.

Lebenslauf.

Ich, Eduard Johannes von Drathen, wurde am 5. Dezember 1893 zu Kollmar-Hörn, Gemeinde Neuendorf, Kreis Steinburg in Schleswig-Holstein geboren als Sohn des Hofbesitzers Wilhelm von Drathen und seiner Ehefrau Lucie geb. Meinert. Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession und preußischer Staatsangehöriger.

Nach dreijährigem Besuch der Dorfschule in Kollmar und Privatunterricht trat ich Ostern 1903 in die Realschule zu Elmshorn ein, woselbst ich 1910 die Berechtigung zum Einj.-Freiw. Dienst erwarb. Von Ostern 1910 gehörte ich der Oberrealschule zu Altona-Ottensen an, die ich 3 Jahre später, Ostern 1913, mit dem Reifezeugnis verließ.

Von Ostern bis Michaelis 1913 besuchte ich die Universität zu Heidelberg, um mich dem Studium der Chemie, Physik und Geologie zu widmen.

Von Herbst 1913 bis Herbst 1914 studierte ich auf der Universität zu Berlin Chemie.

Am 3. Mobilmachungstage meldete ich mich freiwillig zum Heeresdienst und ging zum Inf.-Regt. 163. Am 5. Sept. zog ich mit dem Inf.-Regt. 59 ins Feld, nahm an der Schlacht an den Masurischen Seen (9.-17. Sept. 1914) und an den Schlachten vor der Weichselfestung Ivangorod (9.-11. Okt. 1914) teil. Am 11. Oktober 1914 wurde ich vor jener Festung durch einen Querschläger durch den linken Oberarm verwundet. Nach 17-monatiger Lazarettzeit, darunter 10 Monate Spezialbehandlung im orthopädischen Institut zu Allenstein wurde ich am 1. März 1916 vom Ers.-Batl. Inf.-Regt. 59, Deutsch-Eylau, entlassen als dauernd kriegsdienst-unbrauchbar. Bin Inhaber des Eisernen Kreuzes II. Klasse.

Ostern 1916 nahm ich an der Universität zu Berlin das Studium der Chemie wieder auf, ohne durch die starke Versteifung des linken Armes zu sehr behindert zu werden.

Im Sommer 1916 legte ich den anorganischen Teil, Anfang des Wintersemesters 1916 den organischen Teil der Verbandsprüfung ab.

Meine akademischen Lehrer waren in Heidelberg: Curtius, Krafft, Salomon; in Berlin: Byk, Diels, E. Fischer, Fock, Gabriel, Grunmach, Planck, Riehl, Rubens, Stumpf, Traube, Wahnschaffe, Wichelhaus.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 16. Mai 1918.